

51

Int. Cl.:

C 01 b, 25/24

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 i, 25/24

10

# Offenlegungsschrift 2 109 970

21

Aktenzeichen: P 21 09 970.7

22

Anmeldetag: 3. März 1971

23

Offenlegungstag: 7. September 1972

Ausstellungsriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

—

33

Land:

—

31

Aktenzeichen:

—

54

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Entarsenierung von Polyphosphorsäure

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Knapsack AG, 5033 Hürth-Knapsack

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Wasel-Nielen, Horst-Dieter, Dipl.-Chem. Dr.,  
5043 Erftstadt-Lecchenich; Heymer, Gero, Dipl.-Chem. Dr.,  
5033 Hürth-Knapsack

DT 2 109 970

K 953

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen  
Entarsenierung von Polyphosphorsäure

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Entarsenierung von Polyphosphorsäure sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemüßen Verfahrens.

Polyphosphorsäure ist ein Gemisch kettenförmig kondensierter Phosphorsäuren der allgemeinen Formel  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ . Das Mischungsverhältnis aus Säuren der verschiedenen Kettenlängen ist allein vom  $P_2O_5$ -Gehalt der Polyphosphorsäure abhängig. Herstellungsart und thermische Vorbehandlung haben darauf keinen Einfluß.

Polyphosphorsäure kann durch Verbrennen von gelbem Phosphor zu  $P_2O_5$  und Absorption dieses  $P_2O_5$  in Orthophosphorsäure hergestellt werden. Sie wird bei der Behandlung von Metalloberflächen angewendet. Sie dient auch als Wasserabspaltungsmittel bei Kondensations- und Cyclisierungsreaktionen sowie als saurer Katalysator. Besonders bei der zuletzt genannten Anwendung stört der in den bekannten Polyphosphorsäuren enthaltene Arsenanteil von 15 bis 20 ppm.

In der österreichischen Patentschrift No. 285 528 wird die Entarsenierung von Alkalipolyphosphatlösungen mittels Alkalisulfid oder Schwefelwasserstoff beschrieben. Als Voraussetzung für eine mögliche Abtrennung des Arsen als Sulfid wird die quantitative Hydrolyse der As-O-P-Bindungen angegeben, weswegen vor der Sulfidzugabe eine mittlere Verweilzeit der angesäuerten Alkalipolyphosphatlösungen von 60 bis 90 Minuten bei ca.  $80^{\circ}C$  erforderlich ist.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist seine Diskontinuität sowie der verbleibende hohe Arsenpiegel im Alkalipolyphosphat, da dieses Verfahren nur ca. 60 % des enthaltenen Arsen zu entfernen gestattet.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Entarsenierung von Polyphosphorsäure zu schaffen, dem die erwähnten Nachteile nicht anhaften, das vielmehr kontinuierlich ist und eine praktisch arsenfreie Polyphosphorsäure liefert. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß in eine Füllkörper enthaltende Begasungszone über Kopf kontinuierlich Polyphosphorsäure eingeführt wird, während von unten her im Gegenstrom Schwefelwasserstoff eingeleitet und im Kreislauf geführt wird, daß die Polyphosphorsäure im Mittel 1 bis 5 Stunden in der Begasungszone verweilt, wobei das in der Polyphosphorsäure enthaltene Arsen vollständig in Arsenulfid überführt wird, daß die Polyphosphorsäure in eine mit der Begasungszone strömungsmäßig verbundene Entgasungszone überführt wird, in welcher der überschüssige Schwefelwasserstoff aus der Polyphosphorsäure mit Preßluft ausgeblassen wird, daß in der Begasungs- und Entgasungszone Temperaturen von 80 bis 140°C aufrechterhalten werden und daß die Polyphosphorsäure kontinuierlich aus der Entgasungszone abgezogen und in an sich bekannter Weise filtriert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann noch wahlweise dadurch gekennzeichnet sein, daß

- a) in der Begasungs- und Entgasungszone Temperaturen von 100 bis 110°C aufrechterhalten werden;
- b) der Polyphosphorsäure vor der Einführung in die Begasungszone 0,1 bis 2 % Kieselgur und/oder 0,1 bis 1 % Aktivkohle zugesetzt werden;

c) der Polyphosphorsäure unmittelbar vor der Filtration 0,1 bis 2 % Kieselgur und/oder 0,1 bis 1 % Aktivkohle zugesetzt werden.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist im einzelnen gekennzeichnet durch einen mit Einlaufrohr für Polyphosphorsäure versehenen Begasungsturm, welcher oberhalb einer Beruhigungsglocke mit Füllkörpern, insbesondere Raschigringen, gefüllt ist und in dessen unteren Teil ein Gaseinleitungsrohr für Schwefelwasserstoff einmündet; einen Vorratsbehälter für Schwefelwasserstoff, welcher über eine Kreislaufleitung mit dem oberen Ende des Begasungsturmes verbunden und über eine Pumpe an das Gaseinleitungsrohr angeschlossen ist; einen Entgasungsturm mit Gasaustrittsrohr für schwefelwasserstoffhaltige Luft und Ablaufrohr für Polyphosphorsäure, in dessen unteren Teil ein Düsenring mit Zuleitung für Preßluft angeordnet ist und eine Verbindungsleitung, welche vom unteren Teil des Begasungsturmes zum oberen Teil des Entgasungsturmes führt.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann noch wahlweise dadurch gekennzeichnet sein, daß

a) der Begasungsturm, die Verbindungsleitung und der Entgasungsturm von Heizmänteln umgeben sind;

b) die Heizmäntel Dampfheizmäntel sind.

Wegen der Abhängigkeit der Kettenlängen der Polyphosphorsäure von ihrem  $P_2O_5$ -Gehalt ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhaft, weil es ein gasförmiges und kein wässriges, sulfidhaltiges Füllungsmittel verwendet.

Überraschenderweise werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyphosphorsäuren mit weniger als 1 ppm Arsen erhalten,

sp. 4-1.8

209837/0989

obwohl das Arsen bei kondensierten Phosphorsäuren mit grosser Wahrscheinlichkeit mit in die Ketten unter Ausbildung von -P-O-As-Bindungen eingebaut ist. Dabei empfiehlt es sich, die Polyphosphorsäure in der Begasungszone 3 bis 4 Stunden verweilen zu lassen.

Durch die Führung des Schwefelwasserstoffs im Kreislauf ist sein Verbrauch auf ein Minimum herabgesetzt. Es muß jedoch gewährleistet sein, daß in dem Begasungsturm ständig eine  $H_2S$ -Atmosphäre aufrechterhalten wird und daß der Schwefelwasserstoff genügend Kontakt mit der Polyphosphorsäure hat, wozu wegen ihrer hohen Viskosität die Beschickung des Begasungsturmes mit Füllkörpern erforderlich ist.

Es empfiehlt sich, der Polyphosphorsäure vor Beginn des Entarsenierungsprozesses oder unmittelbar vor der Filtration Filterhilfsmittel zuzusetzen. Besonders bewährt hat sich ein Zusatz von 0,5 % Kieselgur und 0,3 % Aktivkohle.

Die Filtration kann mit Hilfe eines üblichen Filtrationsapparates, beispielsweise einem Trommelfilter oder einem Druckfilter, erfolgen.

In der beigefügten Zeichnung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch dargestellt.

Durch ein Einlaufrohr 1 läuft arsenhaltige Polyphosphorsäure in den Begasungsturm 2 ein. Der Begasungsturm 2 ist im schraffierten Bereich oberhalb einer Beruhigungsglocke 4 mit Füllkörpern 3 gefüllt. Durch die Beruhigungsglocke 4 wird die Übertragung der durch das Einblasen des Schwefelwasserstoffs über ein Gaseinleitungsrohr 5 hervorgerufenen Turbulenz auf die Polyphosphorsäure verhindert. Das Gas- einleitungsrohr 5, eine Pumpe 7, ein Schwefelwasserstoff-

vorrat 6 und das obere Ende des Begasungsturmes 2 sind durch eine Schwefelwasserstoff-Kreislaufleitung 15 verbunden, wobei das Gaseinleitungsrohr 5 über die Pumpe 7 aus dem Schwefelwasserstoffvorrat 6 beaufschlagt wird. In dem Maße, in dem arsenhaltige Polyphosphorsäure durch das Einlaufrohr 1 nachläuft, wird entarsenierte Polyphosphorsäure über eine Verbindungsleitung 8 in einen Entgasungsturm 9 gedrückt. Der Entgasungsturm 9 ist in seinem unteren Teil mit einem Düsenring 11 versehen, der über eine Rohrleitung 10 mit Preßluft beaufschlagt wird. Die entarsenierte Polyphosphorsäure wird über eine Abgabeleitung 13 abgezogen und der Filtration zugeführt. Über ein Abgasrohr 12 entweicht die über den Düsenring 11 eingeblasene, nunmehr schwefelwasserstoffhaltige Luft.

Der Begasungsturm 2, die Verbindungsleitung 8 und der Entgasungsturm 9 sind mit einer Dampfmantelheizung 14 versehen.

#### Beispiel 1

Nach dem Stand der Technik.

In Polyphosphorsäure mit 85,7 %  $P_2O_5$  und 16 ppm Arsen, welcher 0,5 % Kieselgur und 0,3 % Aktivkohle zugesetzt war, wurde in einem Fällungsturm konzentrierte wässrige Natriumsulfidlösung (entsprechend 0,65 l  $H_2S$  je Stunde und kg Polyphosphorsäure) eingedrückt; die Temperatur der Polyphosphorsäure betrug 100°C. Nach 3,5 h wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff mit Preßluft (40 l je Stunde und kg Polyphosphorsäure) ausgeblasen und die Polyphosphorsäure vom Arsensulfid abfiltriert. Der  $P_2O_5$ -Gehalt der Polyphosphorsäure war auf 83,5 % zurückgegangen, der Arsengehalt betrug weiterhin 16 ppm.

Beispiel 2

Nach der vorliegenden Erfindung

Polyphosphorsäure mit 85,7 %  $P_2O_5$  und 16 ppm Arsen, welche mit 0,5 % Kieselgur und 0,3 % Aktivkohle versetzt war, wurde in einer solche Menge in den Begasungsturm 2 der erfindungsgemäßen Vorrichtung über das Einlaufrohr 1 gegeben, daß die mittlere Verweilzeit im Begasungsturm 4 Stunden betrug. Die Polyphosphorsäure wurde durch Mantelheizung 14 auf 100°C gehalten und ständig Schwefelwasserstoff über das Gaseinleitungsrohr 5 eingedrückt. Die in den Entgasungsturm 9 gelangende Polyphosphorsäure wurde mit Preßluft (40 l je Stunde und kg Polyphosphorsäure) vom gelösten Schwefelwasserstoff befreit. Die filtrierte Polyphosphorsäure hatte die Anfangskonzentration an  $P_2O_5$  behalten; ihr Arsengehalt betrug jedoch weniger als 1 ppm.

Zum Vergleich sei erwähnt, daß der Arsengehalt bei Verwendung des Begasungsturmes 2 ohne Glocke bei sonst gleichen Bedingungen 7 ppm, bei Verwendung des Begasungsturmes 2 ohne Raschigringe 2 ppm betrug.

## Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur kontinuierlichen Entarsenierung von Polyphosphorsäure, dadurch gekennzeichnet, daß in eine Füllkörper enthaltende Begasungszone über Kopf kontinuierlich Polyphosphorsäure eingeführt wird, während von unten her im Gegenstrom Schwefelwasserstoff eingeleitet und im Kreislauf geführt wird, daß die Polyphosphorsäure im Mittel 1 bis 5 Stunden in der Begasungszone verweilt, wobei das in der Polyphosphorsäure enthaltene Arsen vollständig in Arsenulfid überführt wird, daß die Polyphosphorsäure in eine mit der Begasungszone strömungsmäßig verbundene Entgasungszone überführt wird, in welcher der überschüssige Schwefelwasserstoff aus der Polyphosphorsäure mit Preßluft ausgeblasen wird, daß in der Begasungs- und Entgasungszone Temperaturen von 80 bis 140°C aufrechterhalten werden und daß die Polyphosphorsäure kontinuierlich aus der Entgasungszone abgezogen und in an sich bekannter Weise filtriert wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Begasungs- und Entgasungszone Temperaturen von 100 bis 110°C aufrechterhalten werden.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyphosphorsäure vor der Einführung in die Begasungszone 0,1 bis 2 % Kieselgur und/oder 0,1 bis 1 % Aktivkohle zugesetzt werden.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyphosphorsäure unmittelbar vor der Filtration 0,1 bis 2 % Kieselgur und/oder 0,1 bis 1 % Aktivkohle zugesetzt werden.
- 5) Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen mit

einem Einlaufrohr (1) für Polyphosphorsäure versehenen Begasungsturm (2), welcher oberhalb einer Beruhigungs- glocke (4) mit Füllkörpern, insbesondere Raschigringen (3), gefüllt ist und in dessen unteren Teil ein Gasein- leitungsrohr (5) für Schwefelwasserstoff einmündet; einen Vorratsbehälter (6) für Schwefelwasserstoff, welcher über eine Kreislaufleitung (15) mit dem oberen Ende des Begasungsturmes (2) verbunden und über eine Pumpe (7) an das Gaseinleitungsrohr (5) angeschlossen ist; einen Entgasungsturm (9) mit Gasaustrittsrohr (12) für schwefelwasserstoffhaltige Luft und Ablaufrohr (13) für Poly- phosphorsäure, in dessen unteren Teil ein Düsenring (11) mit Zuleitung (10) für Preßluft angeordnet ist und eine Verbindungsleitung (8), welche vom unteren Teil des Be- gasungsturmes (2) zum oberen Teil des Entgasungsturmes (9) führt.

- 6) Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Begasungsturm (2), die Verbindungsleitung (8) und der Entgasungsturm (9) von Heizmänteln (14) umgeben sind.
- 7) Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizmäntel (14) Dampfheizmäntel sind.

121 25-24 AT: 3.3.1971 OT: 7.9.1972

